

## 明 細 書

### フェライト焼結体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、フェライト焼結体の製造方法に関し、特に高い磁気特性を得ることができるW型フェライト焼結体の製造方法に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつW型フェライト磁石が注目されている。例えば、特許文献1には、組成式が $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ の $n$ を7.2～7.7となるように $\text{SrCO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を混合した原料粉末にC(カーボン)を添加、仮焼き後に $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、C(カーボン)をそれぞれ添加し、平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ 以下に粉碎して磁場中で成形、非酸化性雰囲気中で焼結することにより、W型フェライトを容易にかつ安価に提供できることが開示されている。
- [0003] 特許文献1には、成形前の微粉碎粉末の平均粒径が $0.06 \mu\text{m}$ を超えると保磁力が低下し、逆に平均粒径が小さくなりすぎると残留磁束密度が低下することが開示されている。そのため特許文献1は、成形前の微粉碎粉末の平均粒径は $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$ であることが好ましいことを提案している。なお、この微粉碎にはボールミル、アトライタが適していることが開示されている。

- [0004] 特許文献1:特開平9-260124号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

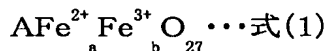
- [0005] 本発明者等の検討によれば、微粉碎粉末の平均粒径が $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の範囲とすることは、磁気特性の観点からすると好ましいことではあるものの、製造工程上で不都合が観察された。つまり、平均粒径が $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$ という範囲は粒子が微細すぎて、磁場中成形を湿式で行う場合に水抜けが悪くなり、成形ができない、あるいは成形体にひび、割れが生じるという問題が発生することが判明した。また、ボールミル、アトライタを用いて微粉碎を行うと、その平均粒径を上述の $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$ の範囲に制御することはできるが、現実には $0.04 \mu\text{m}$ 未満の粒径の粒子が生成

されてしまい、湿式成形による水抜け不良が顕著となる。

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、粒子が微細すぎるために生ずる湿式成形時の成形不良を低減することにより、磁気特性の高いW型フェライトを製造する方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、微粉碎によって生じる例えば $0.04\mu\text{m}$ 以下の粒径の超微粒子同士又は超微粒子と $0.04\mu\text{m}$ を超える粒径の微粒子とを反応させることにより、超微粒子を成長させることにより超微粒子を消失させるか又は超微粒子の量を低減することを考えた。超微粒子同士等の反応は、微粉碎された粉末を所定温度で保持する熱処理を行うことにより実現することができる。ただし、W型フェライトの場合に注意を要するのは、当該熱処理を経ても仮焼きで生成させた $\text{Fe}^{2+}$ を維持させる必要があることである。つまり、当該熱処理を酸化性雰囲気で行うと $\text{Fe}^{2+}$ が消失又は減少してしまい、得られるW型フェライト焼結体の磁気特性は劣ることになる。そこで本発明は、下記式(1)の主組成を有するフェライト焼結体の製造方法であって、原料組成物から仮焼き体を得る仮焼き工程と、仮焼き体を所定粒度まで粉碎する第1の粉碎工程と、第1の粉碎工程により得られた微粉末を、酸素濃度が10vol%以下の雰囲気において所定温度範囲で所定時間保持する熱処理工程と、熱処理工程を経た微粉末を所定粒度まで粉碎する第2の粉碎工程と、第2の粉碎工程を経た微粉末を磁場中で湿式成形する工程と、湿式成形で得られた成形体を焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法である。



(ただし、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $14 \leq a+b \leq 18.5$ である。また、Aは、Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)

なお、本発明により得られるW型フェライト焼結体は、W相の単相からなる場合に限らず、モル比でW相を50%以上含有するものも包含する。

- [0007] 上記熱処理工程においては、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で所定時間保持することが好ましい。

また、第2の粉碎工程は、第1の粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとするこ

とが好ましい。

さらに本発明において、第1の粉碎工程を経た微粉末及び第2の粉碎工程を経た微粉末は、その平均粒径が $0.08\sim0.8\mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒径は、 $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本発明において、仮焼き工程を実施した後から前記第2の粉碎工程を実施する前に、炭素含有組成物、例えばカーボン粉末を添加することが好ましい。

- [0008] 本発明は、前述したように、仮焼き工程により生成された $\text{Fe}^{2+}$ を消失させないで超微粉を成長させることを要旨とするものである。したがって本発明は、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}$ を含む仮焼き体を平均粒径 $0.08\sim0.8\mu\text{m}$ の粉碎粉末に粉碎する第1の粉碎工程と、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}$ を維持しつつ粉碎粉末を構成する一部の粒子同士を反応させて粒子を成長させる粒子成長工程と、粒子成長工程を経た粉碎粉末を平均粒径 $0.08\sim0.8\mu\text{m}$ に粉碎する第2の粉碎工程と、を備えることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法を提供する。

本発明における粒子成長工程は、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}$ を維持するために非酸化性雰囲気にて行なうことが望まれる。

#### 発明の効果

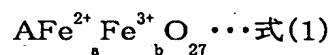
- [0009] 本発明によれば、湿式成形時の成形不良を低減しかつ磁気特性の高いW型フェライトを製造することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。

##### <組成>

本発明はフェライト焼結体、特にW型フェライト焼結体を対象とする。この焼結体の組成としては、公知の組成を広く適用することができるが、下記式(1)の主組成を有することが好ましい。



ただし、 $1.5\leq a\leq 2.1$ 、 $14\leq a+b\leq 18.5$ である。また、Aとしては、Sr、Ba及びPbの少なくとも1種が好ましい。なお、上記式(1)においてa及びbはそれぞれモル比を表す。

[0011] 上記式(1)において、 $\text{Fe}^{2+}$ の割合を示す $a$ は、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ とする。 $a$ が1.5未満になると、W相よりも飽和磁化( $4\pi\text{Is}$ )が低いM相、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化( $4\pi\text{Is}$ )が低下してしまう。一方、 $a$ が2.1を超えると、スピネル相が生成して、保磁力( $\text{HcJ}$ )が低下してしまう。よって、 $a$ を $1.5 \leq a \leq 2.1$ の範囲とする。 $a$ の好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.1$ 、より好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.0$ である。

また、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}$ の割合を示す $a+b$ は、 $14 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。 $a+b$ が14未満になると、スピネル相が生成して保磁力( $\text{HcJ}$ )が低下する。一方、 $a+b$ が18.5を超えると、M相、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化( $4\pi\text{Is}$ )が低下してしまう。よって、 $a+b$ を $14 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。 $a+b$ の好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 18$ 、より好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 17$ である。

[0012] フェライト焼結体の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、A元素(Sr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)、Fe以外の元素の含有を排除するものではない。

[0013] 本発明によるフェライト焼結体は、配合工程、仮焼き工程、粗粉碎工程、微粉碎工程、磁場中成形工程、及び焼成工程を経ることにより製造することができる。

ここで、微粉碎工程は、第1の微粉碎工程と第2の微粉碎工程に分かれ、かつ第1の微粉碎工程と第2の微粉碎工程の間に熱処理工程を行う点に本発明の特徴がある。

以下、各工程について説明する。

[0014] <配合工程>

各原料を秤量後、湿式アトライタ等で1〜3時間程度混合、粉碎処理する。原料粉末としては酸化物、または焼結により酸化物となる化合物を用いることができる。なお、ここでは $\text{SrCO}_3$ 粉末、 $\text{BaCO}_3$ 粉末及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト)粉末を用いる例を説明するが、A元素は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。Feについても同様に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外の化合物として添加することもできる。さらに、A元素とFeを含む化合物を用いることも可能である。

[0015] <仮焼き工程>

配合工程で得られた混合粉末を1100〜1350℃で仮焼きする。この仮焼きを窒素

ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末中の  $\text{Fe}^{3+}$  が還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  が生成してW型フェライトが構成される。この段階で  $\text{Fe}^{2+}$  の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはH相が存在することになる。なお、W相単相のフェライトを得るためには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 $\text{Fe}^{3+}$  が還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  が生成するからである。

[0016] <粗粉碎工程>

仮焼き体は一般に顆粒状なので、これを解砕するために粗粉碎することが好ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等により平均粒径が  $0.5\sim 10\mu\text{m}$  になるまで粉碎する。

[0017] <第1の微粉碎工程>

第1の微粉碎工程では粗粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で  $0.08\sim 0.8\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$  に粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては  $20\sim 25\text{m}^2/\text{g}$  の範囲とするのが好ましい。ここで、第1の微粉碎工程で得られた微粉碎粉末には、粒径が  $0.05\mu\text{m}$  以下の超微粒子が含まれる。この超微粒子の量が多くなると、後述するように成形性に悪影響を与える。比表面積(BET法による)が  $20\sim 25\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあると、成形性に影響を与える程度の量の超微粒子が存在する。

粉碎方法にもよるが、粗粉碎粉末をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉碎粉末200gあたり60～100時間処理すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎工程に先立って  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$ 、或いはさらに  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等の粉末を添加することができる。

[0018] <熱処理工程>

第1の微粉碎工程により  $0.05\mu\text{m}$  以下の超微粒子が多く生じるが、超微粒子が存在すると後続の磁場中成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施

の形態では磁場中成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎工程で生じた粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の超微粒子同士又は超微粒子と超微粒子以上の粒径を有する微粒子(例えば、粒径 $0.08\sim 0.8\mu\text{m}$ の粒子)と反応させて超微粒子を消失又は減少させることを目的として行うものである。

熱処理工程では、微粉碎粉末を $600\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に保持することが好ましい。 $600^{\circ}\text{C}$ 未満では粒子同士の反応が十分に進行せず、また $1200^{\circ}\text{C}$ を超えると粒子同士の反応が顕著となり必要以上に粒子の成長が生じてしまうからである。好ましい保持温度は $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ である。また、保持時間は1秒 $\sim$ 100時間の範囲から適宜選択すればよいが、好ましい保持時間は1秒 $\sim$ 10時間、より好ましい保持時間は1秒 $\sim$ 5時間である。

このときの熱処理雰囲気は、仮焼きで生成した $\text{Fe}^{2+}$ が酸化により $\text{Fe}^{3+}$ となることを避けるために、非酸化性雰囲気とする。本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、10vol%以下の酸素の含有を許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持において $\text{Fe}^{2+}$ の酸化は無視できる程度である。熱処理雰囲気の酸素含有量は、1vol%以下、さらには0.1vol%以下であることが望ましい。

[0019] <第2の微粉碎工程>

続く第2の微粉碎工程では熱処理された微粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $0.8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ に粉碎する。この第2の微粉碎工程は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、さらには $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ の範囲とするのが好ましい。この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉碎工程、熱処理工程及び第2の微粉碎工程を経ることにより、成形性に悪影響を与えることなく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉碎粉末200gあたり10 $\sim$ 40時間処理すればよい。第2の微粉碎工程を第1の微粉碎工程と同程度の

条件で行うと超微粉が再度生成されることになることと、第1の微粉碎工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉碎工程は、通常、第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとする。ここで、粉碎条件が軽減されているか否かは、粉碎時間に限らず、粉碎時に投入される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉碎工程に先立って $\text{CaCO}_3$ と $\text{SiO}_2$ 、或いはさらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の粉末を添加してもよい。

[0020] 焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末は、この第2の微粉碎工程に先立って添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを单相に近い状態(または单相)で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量(以下、「カーボン量」という)は原料粉末に対して0.05〜0.7wt%の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受することができるとともに、カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化( $\sigma_s$ )を得ることができる。本発明における好ましいカーボン量は0.1〜0.65wt%、より好ましいカーボン量は0.15〜0.6wt%である。なお、添加するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

[0021] 本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するために、一般式 $\text{C}_n(\text{OH})_{n+2}\text{H}_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが好ましい。ここで、上記一般式において、炭素数 $n$ は4以上とする。炭素数 $n$ が3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数 $n$ の好ましい値は4〜100、より好ましくは4〜30、さらに好ましくは4〜20、より一層好ましくは4〜12である。なお、多価アルコールは2種以上を併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤をさらに使用してもよい。

[0022] 上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてもよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでもよい。また基本骨格は鎖式であっても環式であってもよいが、鎖式であることが好ましい。また水酸基数が炭素数 $n$ の50%以上であれば、本発明の効果は実現する

が、水酸基数は多いほうが好ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も好ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05〜5.0wt%、好ましくは0.1〜3.0wt%、より好ましくは0.3〜2.0wt%とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

[0023] <磁場中成形工程>

磁場中成形工程は乾式成形又は湿式成形のいずれでも行うことができるが、磁気的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが好ましい。よって、以下では湿式成形用スリの調製について説明した上で、続く磁場中成形工程の説明を行う。

[0024] 湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、得られたスリを濃縮して湿式成形用スリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スリ中の30〜80wt%を占めることが好ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸(塩)、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが好ましい。次いで、湿式成形用スリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1〜0.5ton/cm<sup>2</sup>程度、印加磁場は5〜15kOe程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが好ましい。

[0025] <焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100〜1270℃、より好ましくは1160〜1240℃の温度で0.5〜3時間保持して焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中にて行う。また、本工程において、第2の微粉碎工程に先立って添加したカーボン粉末が消失する。

[0026] 以上の工程を経ることにより、本発明のW型フェライト焼結体を得ることができる。このW型フェライト焼結体によれば、4500G以上、さらには4600G以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。また、3000Oe以上、さらには3600Oe以上の保磁力(H



cJ)を得ることができる。

- [0027] 以上説明したように、微粉碎を第1の微粉碎工程と第2の微粉碎工程に分けて行うとともに、第1の微粉碎工程と第2の微粉碎工程との間に熱処理工程を実施することで、高い磁気特性を示すW型フェライト焼結体を得ることができる。

#### 実施例 1

- [0028] 以下、本発明を具体的実施例に基づいて説明する。

まず、原料粉末として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末(1次粒子径:  $0.3\mu\text{m}$ )、 $\text{SrCO}_3$  粉末(1次粒子径:  $2\mu\text{m}$ )及び $\text{BaCO}_3$  粉末(1次粒子径:  $0.05\mu\text{m}$ )を準備した。この原料粉末を秤量した後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、仮焼きを行った。仮焼きは管状炉を用い、 $\text{N}_2$  ガス雰囲気中で1時間保持する条件で行った。なお、加熱保持温度は、 $1300^\circ\text{C}$ とし、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

次いで、振動ミルにより粗粉碎を行った。振動ミルにより粗粉碎は、仮焼き体220gについて10分間処理するというものであった。

- [0029] 次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉碎粉末210gに対して水400mlを添加して88時間処理するというものである。ただし、図1のNo. 1に示す例については40時間とした(比表面積(BET法による) =  $13.5\text{m}^2/\text{g}$ )。この段階での平均粒径はNo. 1が $0.65\mu\text{m}$ 、No. 2-14が $0.18\mu\text{m}$ であった。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を $\text{N}_2$  ガス雰囲気中、700、800、900及び $1000^\circ\text{C}$ で10分(0.167時間)、1時間及び6時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎は、第2の微粉碎後の微粉碎粉末の比表面積(BET法による)が $13-14\text{m}^2/\text{g}$ の範囲になるように条件を調整した。また、第2の微粉碎時に、第1の微粉碎及び上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し $\text{SiO}_2$  粉末(1次粒子径:  $0.01\mu\text{m}$ )を0.6wt%、 $\text{CaCO}_3$  粉末(1次粒子径:  $1\mu\text{m}$ )を0.7wt%、 $\text{SrCO}_3$  粉末(1次粒子径:  $2\mu\text{m}$ )を0.35wt%、 $\text{BaCO}_3$  粉末(1次粒子径:  $0.05\mu\text{m}$ )を1.4wt%、カーボン粉末(1次粒子径:  $0.05\mu\text{m}$ )を0.4wt%それぞれ添加するとともに、多

価アルコールとしてソルビトール(1次粒子径:  $10\mu\text{m}$ )を1.2wt%添加した。

- [0030] 第2の微粉碎を施して得られたスリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界(縦磁場)は12kOe( $1000\text{kA/m}$ )であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中にて300℃で3時間熱処理した後、窒素中で昇温速度5℃/分、最高温度1190℃で1時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体の組成は、上記組成式(1)において、 $\text{Sr}:\text{Ba}=0.66:0.34$ 、 $a=1.7$ 及び $a+b=15.52$ であった。なお、組成分析は理学電機(株)の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX3550を用いて行った。
- [0031] 次いで、得られた焼結体について、保磁力( $H_{cJ}$ )、残留磁束密度( $Br$ )及び角型比( $H_k/H_{cJ}$ )を測定した。なお、保磁力( $H_{cJ}$ )及び残留磁束密度( $Br$ )は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOeのB-Hトレーサを用いて評価した。また、 $H_k$ は、磁気ヒステリシスループの第2象限において磁束密度が残留磁束密度( $Br$ )の90%になるときの外部磁界強度である。 $H_k$ が低いと、高い最大エネルギー積が得られない。 $H_k/H_{cJ}$ は、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合いを表す。
- [0032] その結果を図1に示す。なお、図1には、微粉碎工程を第1及び第2と分けない以外は上記と同様にして得た焼結体、及び第1の微粉碎と第2の微粉碎の間の熱処理を大気中(酸素濃度:20vol%)で行った以外は上記と同様にして得た焼結体について測定した結果も合わせて示している。なお、以上の例は、第2の微粉碎後の比表面積(BET値= $13\sim 14\text{m}^2/\text{g}$ )が一致するようにしており、平均粒径はNo. 1が $0.293\mu\text{m}$ 、No. 2-14が $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ であった。このように、平均粒径が相違するのは、第1の微粉碎における粉碎時間がNo. 2-14の方が長いからである。
- [0033] 図1に示すように、第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に熱処理を行わないと保磁力( $H_{cJ}$ )が3000Oeに満たないことがわかる。これは、第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に熱処理を行わなかった場合には第2の微粉碎後の粉末の比表面積(BET法による)が熱処理を行った粉末と同等であるものの、平均粒径が大きいためである。また、第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に熱処理を行ったとしても、熱処理の雰囲気が大気(

酸素含有量が20vol%)であると、第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に熱処理を行わない場合よりも、保磁力(HcJ)及び角型比(Hk/HcJ)が著しく低下することがわかる。これは、当該熱処理により $\text{Fe}^{2+}$ が $\text{Fe}^{3+}$ に酸化されて焼結体内に含まれるW相の存在比率が低下したためである。

以上に対して、第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に窒素ガス雰囲気中で熱処理すると、3000Oe以上の保磁力(HcJ)、4500G以上の残留磁束密度(Br)、85%以上の角型比(Hk/HcJ)と優れた磁気特性のW型フェライト焼結体を得ることができる。熱処理の温度についてみると、800℃及び900℃の場合の磁気特性が優れる。また、熱処理時間は、1時間保持した焼結体と6時間保持した焼結体の磁気特性が同等であることから、1時間程度で足りる。

[0034] 以上のいくつかの焼結体について、X線回折装置を用いて相状態を同定した。その結果を図1に示すが、大気中で熱処理して得られた焼結体は、W相の存在比率が他の焼結体よりも低いことが確認された。なお、X線回折の条件は以下の通りである。また本実施の形態におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末試料を所定比率で混合し、それらのX線回折強度から比較算定することにより算出した。

[0035] X線発生装置:3kW  
管電圧:45kV  
管電流:40mA  
サンプリング幅:0.02deg  
走査速度:4.00deg/min  
発散スリット:1.00deg  
散乱スリット:1.00deg  
受光スリット:0.30mm

## 実施例 2

[0036] 熱処理時の酸素濃度を図2に示すように設定した以外は、試料No. 8と同様の条件で焼結体を作製した(試料No. 15-20)。なお、熱処理時の酸素濃度は、大気ガスと窒素ガスとを混合することにより変動させた。

得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)及び角型比(Hk/HcJ)を測定するとともに、X線回折装置を用いて各焼結体の相状態を同定した。その結果を図2に示す。比較の便宜のために、大気中で熱処理を行った試料No. 2(熱処理時の酸素濃度:20vol%)の磁気特性及びW相モル比も図2に示す。

- [0037] 図2に示すように、酸素濃度が低くなるにつれてW相の比率が高くなり、高い磁気特性を得ることができた。特に、酸素濃度が10vol%以下の試料No. 15-19によれば、3000Oe以上の保磁力(HcJ)、4500G以上の残留磁束密度(Br)、85%以上の角型比(Hk/HcJ)を兼備することができる。

### 実施例 3

- [0038] 原料粉末の配合比を変動させた以外は、実施例1と同様の条件で焼結体を作製した。得られた焼結体の組成は、以下の通りであった。

組成X:

上記組成式(1)において、Sr:Ba=0.60:0.40、a=1.6及びa+b=14.1

組成Y:

上記組成式(1)において、Sr:Ba=0.70:0.30、a=2.0及びa+b=18.4

組成Z:

上記組成式(1)において、Sr:Ba=1.00:0、a=1.7及びa+b=16.4

- [0039] 得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)及び角型比(Hk/HcJ)を測定するとともに、X線回折装置を用いて各焼結体の相状態を同定した。その結果を図3に示す。

図3に示すように、本発明が推奨する範囲内で組成を変動させた場合にも、実施例1と同様の傾向が確認できた。

### 図面の簡単な説明

- [0040] [図1]実施例1で作製した焼結体について、熱処理条件と磁気特性との関係を示す図表である。
- [図2]実施例2で作製した焼結体について、熱処理時の酸素濃度と磁気特性との関係を示す図表である。

[図3]実施例3で作製した焼結体について、熱処理条件と磁気特性との関係を示す図表である。

## 請求の範囲

- [1] 下記式(1)の主組成を有するフェライト焼結体の製造方法であって、  
原料組成物から仮焼き体を得る仮焼き工程と、  
前記仮焼き体を所定粒度まで粉砕する第1の粉砕工程と、  
前記第1の粉砕工程により得られた微粉末を、酸素濃度が10vol%以下の雰囲気  
において所定温度範囲で所定時間保持する熱処理工程と、  
前記熱処理工程を経た前記微粉末を所定粒度まで粉砕する第2の粉砕工程と、  
前記第2の粉砕工程を経た前記微粉末を磁場中で湿式成形する工程と、  
前記湿式成形で得られた成形体を焼成する焼成工程と、  
を備えることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。
- $$AFe_a^{2+}Fe_b^{3+}O_{27} \cdots \text{式(1)}$$
- (ただし、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $14 \leq a+b \leq 18.5$ である。また、Aは、Sr、Ba及びPbから  
選択される少なくとも1種の元素)
- [2] 前記熱処理工程は、600〜1200℃の範囲で行われることを特徴とする請求項1に  
記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [3] 前記熱処理工程は、700〜1000℃の範囲で行われることを特徴とする請求項1に  
記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [4] 前記所定時間は、1秒〜10時間であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト  
焼結体の製造方法。
- [5] 前記酸素濃度が1vol%以下であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト焼  
結体の製造方法。
- [6] 前記雰囲気は窒素ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト  
焼結体の製造方法。
- [7] 前記第2の粉砕工程は、前記第1の粉砕工程よりも粉砕条件が軽減されたものであ  
ることを特徴とする請求項1に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [8] 前記第1の粉砕工程を経た前記微粉末及び第2の粉砕工程を経た前記微粉末は、  
その平均粒径が0.08〜0.8  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト  
焼結体の製造方法。

- [9] 前記平均粒径は、 $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項8に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [10] 前記仮焼き工程を実施した後から前記湿式成形を行う前に、炭素含有組成物を添加することを特徴とする請求項1に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [11] 前記熱処理工程において、 $0.05\mu\text{m}$ 以下の超微粒子が消失又は減少することを特徴とする請求項1に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [12]  $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}$ が生成された仮焼き体を平均粒径 $0.08\sim0.8\mu\text{m}$ の粉碎粉末に粉碎する第1の粉碎工程と、  
前記 $\text{Fe}^{2+}$ 及び前記 $\text{Fe}^{3+}$ を維持しつつ前記粉碎粉末を構成する一部の粒子同士を反応させて前記粒子を成長させる粒子成長工程と、  
前記粒子成長工程を経た前記粉碎粉末を平均粒径 $0.08\sim0.8\mu\text{m}$ に粉碎する第2の粉碎工程と、  
を備えることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。
- [13] 前記粒子成長工程は、非酸化性雰囲気にて行われることを特徴とする請求項12に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [14] 前記フェライト焼結体は、W型フェライト焼結体であることを特徴とする請求項1または12に記載のフェライト焼結体の製造方法。
- [15] 前記フェライト焼結体は、モル比でW相を50%以上含有することを特徴とする請求項14に記載のフェライト焼結体の製造方法。

[図1]

No.	熱処理雰囲気	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [hr]	HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	W相比率 [モル%]
1	熱処理なし			2845	4455	90.1	75
2	N <sub>2</sub> ガス	800	1	1586	4402	60.2	45
3		700	0.167	3516	4580	94.2	-
4		800		3589	4626	90.6	80
5		900		3693	4635	88	-
6		1000		3650	4623	90.7	-
7		700	1	3663	4620	93.8	-
8		800		3699	4638	94.6	83
9		900		3693	4595	93.1	-
10		1000		3583	4580	94.2	-
11		700	6	3595	4656	90.4	-
12		800		3669	4684	90.3	85
13		900		3644	4620	96	-
14		1000		3553	4620	95	-



[図2]

No.	酸素濃度 [vol%]	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [hr]	HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	W相比率 [モル%]
15	0.02	800	1	3690	4623	94.1	81
16	0.5			3598	4601	91.5	74
17	1			3502	4571	90.3	71
18	5			3271	4539	87.5	59
19	8			3122	4516	86.2	55
20	15			2432	4465	63.1	49
2	20			1586	4402	60.2	45

[図3]

組成	熱処理雰囲気	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [hr]	HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	W相比率 [モル%]
X	熱処理なし			2207	4328	87	71
	大気中	800	1	1355	4257	54	39
	N <sub>2</sub> ガス			3023	4512	86	73
Y	熱処理なし			2054	4319	86	75
	大気中	800	1	1580	4249	41	33
	N <sub>2</sub> ガス			3101	4520	88	71
Z	熱処理なし			1998	4379	85	76
	大気中	800	1	1441	4233	33	29
	N <sub>2</sub> ガス			3004	4562	87	81

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
 PCT/JP2005/000508

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C04B35/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C04B35/26, H01F1/10-1/11		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-251127 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-15
Y	JP 9-27430 A (Hitachi Metals, Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Abstract; Par. No. [0005] (Family: none)	1-15
Y	JP 6-290923 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Abstract; Par. No. [0010] (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 April, 2005 (19.04.05)		Date of mailing of the international search report 10 May, 2005 (10.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C04B 35/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C04B 35/26 H01F 1/10-1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-251127 A (日立金属株式会社) 1999.09.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 9-27430 A (日立金属株式会社) 1997.01.28, 要約, 段落0005 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 6-290923 A (住友特殊金属株式会社) 1994.10.18, 要約, 段落0010 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 3463